

Priority Document

**ccitt**

**JOB 3**

**User: WLEADER (STAFF)**

**Host:** USPTO Foreign Patent Access System (FPAS)  
**For:** ptoops  
**Date:** Thu Jun 5 09:22:55 EDT 2003

**Submit queue:** IF 2 / Ethernet / UHSW  
**Submitted:** Thu Jun 05 08:45:38 2003  
**Started:** Thu Jun 05 08:45:39 2003



**QMS 4060 Print System**

**QMS 4060 Print System**



①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

①⑫ **Off nlegungsschrift**  
①⑩ **DE 198 58 795 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 25 D 11/34**

②① Aktenzeichen: 198 58 795.3  
②② Anmeldetag: 18. 12. 1998  
④③ Offenlegungstag: 21. 6. 2000

DE 198 58 795 A 1

⑦① Anmelder:  
Ewald Dörken AG, 58313 Herdecke, DE  
  
⑦④ Vertreter:  
Wenzel & Kalkoff, 58452 Witten

⑦② Erfinder:  
Kruse, Thomas, 44229 Dortmund, DE; Meisterjahn,  
Peter, Prof. Dr., 58644 Iserlohn, DE  
  
⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
US 45 74 041  
Chemical Abstracts, Vol. 103, 103:202709n (1985);  
Chemical Abstracts, Vol. 96, 96:76443z (1982);  
Chemical Abstracts, Vol. 92, 92:30924w (1980);  
Chemical Abstracts, Vol. 90, 90:94404t (1979);

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤④ Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält
- ⑤⑦ Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, bei dem das Materialstück in einem Tauchbad oxidiert wird, das eine wässrige Lösung eines Hydroxids und eines Nitrates enthält und bei dem die anodische Oxidation in einer wässrigen Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 9 bis 14 und einer  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - oder  $\text{NaNO}_3$ -Konzentration im Bereich von 40 bis 50 g/l, bei einer Tauchbadtemperatur (T) im Bereich von 15 bis 45°C und bei einer Stromdichte (i) im Bereich von 0,01 bis 0,1 A/cm<sup>2</sup> durchgeführt wird sowie auf danach hergestellte Materialstücke, zur Durchführung des Verfahrens geeignete Elektrolyte und Vorbehandlungsverfahren für das Materialstück vor einer Oxidation.

DE 198 58 795 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, bei dem das Materialstück in einem Tauchbad oxidiert wird, das eine wässrige Lösung eines Hydroxids und eines Nitrats enthält, auf mit einem solchen Verfahren behandelte Materialstücke sowie auf Elektrolyte zur Durchführung des Verfahrens und auf Verfahren zur Vorbehandlung von Materialstücken.

Zum Abdunkeln von Materialoberflächen, die Zink enthalten, wird bisher das als "Schwarzchromatieren" bezeichnete Verfahren angewandt. Bei diesem Verfahren wird das sehr reaktive Molekül  $\text{Cr}_6$  eingesetzt, das jedoch nach den neuesten Erkenntnissen stark gesundheitsschädliche Wirkungen zeigt.

Ein gesundheitlich verträglicheres Verfahren zum Abdunkeln von reinen Zinkoberflächen wird in dem Fachartikel "production of a protective and decorative coating on zinc by alternating-current treatment at 50 Hz in alkaline solutions" von M. Al. Encheva, veröffentlicht in J. Appl. Chem. of the USSR 45, 318 (1972), beschrieben. Dort wird ein Tauchbad zum Abdunkeln von Zinkmaterialoberflächen vorgestellt, das im Rahmen einer anodischen Oxidation als Elektrolyt wässrige Lösungen von  $\text{NaOH}$  und  $\text{NaNO}_3$  enthält. Im Mittelpunkt dieses Fachartikels steht die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Materialstücken, die mit einer Zinkoberfläche versehen sind, und das äußere Erscheinungsbild der oberflächenbehandelten Materialstücke, insbesondere deren Umwandlung.

In dem genannten Fachartikel werden lediglich grobe, breite Parameterbereiche für das Behandlungsverfahren angegeben, wobei auf die Homogenität und Gleichmäßigkeit der dunkel-verfärbten Oberflächen nicht eingegangen wird. Eine Weiterentwicklung des bekannten Verfahrens wird im Hinblick auf Anwendungen bei Sonnenkollektoren in der Veröffentlichung "Optimization and Microstructural Analysis of Black-Zinc-Coated Aluminium Solar Collector Coatings" von S. N. Patei et al., erschienen in "Thin Solid Films", 113 (1984), S. 47, beschrieben.

Ausgehend hiervon liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, ausgehend von dem zuvor beschriebenen bekannten Verfahren einer Oxidation, so weiter zu entwickeln, daß die behandelte Oberflächenschicht eine erhöhte Homogenität, Haftung und Gleichmäßigkeit zeigt, sowie ein diese Eigenschaften aufweisendes Materialstück und Elektrolyte zur Durchführung des Verfahrens bereitzustellen.

Die Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren dadurch gelöst, daß die anodische Oxidation in einer wässrigen Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 9 bis 14 und einer  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - oder  $\text{NaNO}_3$ -Konzentration im Bereich von 40 bis 50 g/l, bei einer Tauchbadtemperatur (T) im Bereich von 15 bis 45°C und bei einer Stromdichte (i) im Bereich von 0,01 bis 0,1  $\text{A}/\text{cm}^2$  durchgeführt wird.

Bei Einhaltung dieser Verfahrensparameter ergeben sich homogen schwarz-verfärbte Oberflächenschichten der Zink enthaltenden Oberflächen von Materialstücken, wobei auch eine hervorragende Gleichmäßigkeit der Oberflächenschicht erreicht wird. Es ist hervorzuheben, daß, abweichend von dem in dem Fachartikel beschriebenen Verfahren, gerade eine vergleichsweise niedrige Stromdichte zu den erwünschten Verfärbungen der Oberflächenschichten führt.

Als Materialstücke kommen sämtliche geeignete Substrate, die mit einer Zinkschicht versehen sind, deren Oberfläche behandelt wird, sowie reines Zink in Frage. Statt reinem Zink kann auch eine Zinklegierung eingesetzt werden,

bei der, bezogen auf die Trockenschicht, ein hoher Zinkanteil, beispielsweise mindestens 60 Gew.-%, Zink, vorliegt. Im übrigen kann eine reine Zink- oder Zinklegierungsschicht auch in anderen Verfahren auf ein Substrat aufgebracht sein, wie beispielsweise durch Aufdampfverfahren wie PVD und CVD, Schmelztauchverfahren zur Feuerverzinkung und Verfahren zum mechanischen Aufbringen solcher Schichten. Im einzelnen können auch matt- oder glanzverzinkte Stahlbleche verwendet werden. Als mögliche Zinklegierungen kommen  $\text{Zn}/\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}/\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}/\text{Fe}/\text{Co}$ ,  $\text{Zn}/\text{Co}$ ,  $\text{Zn}/\text{Al}$ ,  $\text{Zn}/\text{Sn}$  in Frage.

Als Gegenelektrode für das zu behandelnde Materialstück kann Titan eingesetzt werden. Es ist jedoch auch möglich, daß Elektroden aus anderem Material verwendet werden, wobei dann die erforderliche Stromdichte anzupassen ist. Mögliche andere Materialien für die Gegenelektrode sind Edelmetalle, Edelstahl, Tantal, Graphit.

Bevorzugt wird der pH-Wert über eine entsprechende Konzentration an  $\text{NaOH}$  oder  $\text{KOH}$  eingestellt. Letztlich kommt es jedoch auf den pH-Wert an, wobei zur Bereitstellung der  $\text{OH}^-$ -Gruppen auch Amine oder andere organische Basen, Wasserglas, Aminosilane, basisch eingestellte Titansäureester, einzeln oder kombiniert, eingesetzt werden können. Auch in ihrer Bereitstellung an  $\text{OH}^-$ -Gruppen ähnliche Zirkonium-Verbindungen sind möglich.

Zur Beschleunigung des Behandlungsverfahrens ist der pH-Wert bevorzugt größer als 13.

In diesem Fall kann die anodische Oxidation über eine Behandlungszeit von 1 Sekunde bis 10 Minuten durchgeführt werden, so daß anschließend eine dunkel verfärbte Oberflächenschicht vorliegt.

Das Verfahren kann wahlweise mit Gleichspannung und Wechselspannung durchgeführt werden. Grundsätzlich gilt, daß beim Arbeiten mit Gleichspannung niedrigere Stromdichten zur Erzielung der Abdunklung der Oberflächenschicht erforderlich sind. Für die Erniedrigung der Stromdichte bei Gleichspannung im Vergleich zur Wechselspannung kann dienen, daß die Stromdichte bei im übrigen gleichen Verfahrensparametern bei Gleichspannung halb so groß ist wie bei Wechselspannung.

Beim Durchführen des Verfahrens bei Gleichspannung kann die Badtemperatur im Bereich von 15 bis 30°C liegen, während die Stromdichte im Bereich von 0,01 bis 0,5  $\text{A}/\text{cm}^2$  liegt und die Behandlungszeit größer als 3 Minuten ist. Das Arbeiten bei Gleichspannung hat den Vorteil, daß sich gute Ergebnisse bezüglich der Abdunklung der Oberflächenschicht auch bei Zimmertemperatur und sehr niedriger Stromdichte zeigen. Bei Durchführung des Verfahrens mit Gleichspannung ist die Behandlungszeit vorzugsweise größer als 3 Minuten.

Alternativ dazu kann bei Durchführung des Verfahrens mit Wechselspannung die Badtemperatur 35 bis 45°C betragen, während die Stromdichte im Bereich von 0,025 bis 0,1  $\text{A}/\text{cm}^2$  liegt.

Das oben beschriebene Verfahren kann auch durch Vorbehandlungsschritte ergänzt werden, bei denen strukturelle Inhomogenitäten der Oberfläche der Materialstücke oder hohen Organikanteilen in den Oberflächen der Materialstücke Rechnung getragen werden kann. In beiden Fällen wird das Materialstück vor der anodischen Oxidation einer Tauchbehandlung in einer Säure unterworfen.

Zur Beseitigung sichtbarer struktureller Inhomogenitäten kann als Säure mindestens 0,5 molare  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwendet werden, wobei die Tauchbehandlung über eine Zeit von mindestens 10 Sekunden durchgeführt wird. Die Behandlungszeit richtet sich nach dem sichtbaren Eindruck, den die Oberflächenschicht bei Betrachtung vermittelt.

Gerade wenn die Oberflächenschicht hohe Organikanteile

enthält, kann bei einem Vorbehandlungsschritt als Säure 2 molare  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwendet werden. Anschließend kann das Materialstück bei einer Temperatur von etwa  $200^\circ\text{C}$  getempert werden, wobei der Zeitraum für diesen Vorgang im Bereich von 1 Stunde liegt.

Die zuvor beschriebenen Vorbehandlungsschritte sind besonders geeignet bei Materialstücken, deren Oberflächenschicht aus Glanzzink besteht. Die bei der Herstellung von Glanzzink eingesetzten Glanzbildner können für einen derart hohen Organikanteil in der Oberfläche sorgen, daß kein zufriedenstellend abgedunkeltes Erscheinungsbild der Oberflächenschicht erreicht wird.

Die Qualität des Erscheinungsbilds der Oberflächenschicht kann auch nach der anodischen Oxidation noch durch einen Nachbehandlungsschritt verbessert werden, bei dem das Materialstück ebenfalls einem Tauchvorgang in einer Säure unterworfen wird. Diese Nachbehandlung bezieht sich beispielsweise auf das Vorhandensein irisierender Filme auf der abgedunkelten Oberflächenschicht, die den optischen Eindruck der Oberflächenschicht trüben.

Insbesondere zur Vermeidung solcher irisierender Filme kann das Materialstück in eine 10%-ige  $\text{CH}_3\text{COOH}$  getaucht werden, wobei die Tauchbehandlung über eine Zeit von mindestens 30 Sekunden durchgeführt wird. Gute Ergebnisse haben sich bei einer Zeitdauer für die Tauchbehandlung von einer Minute gezeigt.

Die oben beschriebenen Vor- und Nachbehandlungsverfahren können durch das folgende Verfahren zum Vorbehandeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, ersetzt werden. Bei dem nun beschriebenen Vorbehandlungsverfahren wird das Materialstück in ein Tauchbad einer Vorrichtung mit mindestens zwei Elektroden für eine anodische Oxidation eingetaucht und hat die Schritte Anlegen von Wechselspannung an die Elektroden vor Eintauchen des Materialstücks in das Tauchbad und Eintauchen des Materialstücks in das Tauchbad unter Beibehaltung der Wechselspannung, die bei einem Elektrodenabstand von 3 cm anfangs 8 Volt betragen kann. Bevorzugt wird nach Ablauf einer Zeitdauer von einigen Sekunden nach dem Eintauchen des Materialstücks die für das Verfahren nach Anspruch 1 erforderliche Stromdichte durch Absenken der Spannung eingestellt.

Es kann auch bipolar gearbeitet werden, wobei beide Elektroden für die anodische Oxidation von einem Materialstück, dessen Oberflächenschicht Zink enthält, gebildet werden, d. h. auch die Gegenelektrode als oberflächenzubehandelndes Materialstück vorliegt. Dadurch wird die Produktionsrate für Materialstücke mit abgedunkelter Oberfläche etwa verdoppelt.

Bei der Oberflächenbehandlung der Materialstücke kann es vorteilhaft sein, daß die Oberflächenschicht eine Dicke von mindestens  $10\text{ }\mu\text{m}$  aufweist. Dies bezieht sich insbesondere auf Materialstücke, bei denen es sich um Gestellteile handelt. Solche Gestellteile weisen Kanten auf, deren Oberflächenbehandlung sich als schwierig darstellen kann. Zur Erhaltung insbesondere der Korrosionsbeständigkeit des Materialstücks kann die genannte Mindestdicke eingehalten werden.

Besonders gute Ergebnisse für die Abdunklung der Oberflächenschicht von Materialstücken ergeben sich, wenn die Oberflächenschicht mindestens 60 Gew.-% Zink enthält.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein nach den oben beschriebenen Verfahren hergestelltes, oberflächenbehandeltes Materialstück. Die Zink enthaltende Oberfläche zeichnet sich dadurch aus, daß sie in Ihrer Struktur infolge der anodischen Oxidation derart umgewandelt wird, daß sie, beispielsweise im sichtbaren Spektralbereich, ein sehr hohes Absorptionsvermögen zeigt, so daß die Oberfläche schwarz

gefärbt erscheint. Die Dicke des umgewandelten Teils der Oberflächenschicht des Materialstücks liegt im Bereich von einigen 10 bis einigen 100 nm, maximal jedoch bei etwa  $2\text{ }\mu\text{m}$ . Es läßt sich, insbesondere auch für infrarote Strahlung ein sehr geringer Reflektionsgrad einstellen. Die umgewandelte Oberflächenschicht zeichnet sich außerdem dadurch aus, daß sie in sich und an dem an sie angrenzenden Material haftend und somit dauerhaft ist.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Elektrolyt zur Durchführung einer Oxidation, umfassend eine wässrige Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 9 bis 14 und einer  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - oder  $\text{NaNO}_3$ -Konzentration im Bereich von 40 bis 50 g/l.

Die Bereitstellung der  $\text{OH}^-$ -Gruppen kann bevorzugt über eine entsprechende Konzentration an NaOH oder KOH eingestellt werden. Der Elektrolyt kann auch Additive zur Entschäumung, zur verbesserten Untergrundbenetzung oder Korrosionsinhibitoren in fester oder flüssiger Form enthalten. Geeignete Lösungsmittelzusätze sind Glykole, Glykoläther, Glykolätherester und Alkohole je nach Einsatzzweck, die in einer Einzel- oder Gesamtkonzentration von etwa 0,01 bis 100 g/l vorliegen können.

Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls ein Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, bei dem das Materialstück ohne Einsatz elektrolytischer Effekte in einem Tauchbad einer Behandlung unterworfen wird, das eine wässrige Lösung eines Hydroxids und eines Nitrates enthält, wobei die wässrige Lösung einen pH-Wert im Bereich von 9 bis 14 und eine  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - oder  $\text{NaNO}_3$ -Konzentration im Bereich von 40 bis 50 g/l hat und bei einer Tauchbadtemperatur im Bereich von 15 bis  $45^\circ\text{C}$  durchgeführt wird.

Bei der Durchführung des letztgenannten Verfahrens ist es günstig, wenn die Oberflächenschicht aus ZnFe besteht, der pH-Wert des Tauchbades größer als 13 ist, die Badtemperatur im Bereich von 15 bis  $25^\circ\text{C}$  liegt und die Behandlungszeit mindestens 10 Sekunden beträgt. Wenn beispielsweise ein Elektrolyt eingesetzt wird, der NaOH in einer Konzentration von 30 g/l und  $\text{NaNO}_3$  in einer Konzentration von 40 g/l enthält, und das Verfahren bei Raumtemperatur durchgeführt wird, ergibt sich bereits nach 20 bis 30 Sekunden eine Abdunklung der ZnFe-Oberflächenschicht. Der Eisenanteil an dem ZnFe liegt beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 1,5 Gew.-%.

Die vorgesehenen Verfahren und die danach hergestellten Materialstücke haben folgende Vorteile: Die Verwendung von gesundheitsschädlichem  $\text{Cr}_6$  wird vermieden; es herrscht Kompatibilität zu gängigen galvanotechnischen Verfahren (z. B. Eloxiervorgang von Aluminium), so daß die bekannte Anlagentechnik (Gestell- bzw. Trommelverfahren) und das zugehörige Know-How hierbei großteils verwendet werden können; Für den Fall, daß das Materialstück mit beispielsweise einem farblosen, dunklen, ggf. schwarzen, Lacksystem auf organischer oder anorganischer Bindemittelbasis überlackiert werden soll, ist der Kontrastunterschied der Lackschicht zu der umgewandelten Oberfläche des Materialstücks gering, so daß mit geringem Materialeinsatz eine Deckungswirkung für die Materialstückoberfläche erreicht wird.

Ausführungsbeispiele der erfindungsgemäßen Verfahren und danach behandelte Materialstücke werden nachfolgend zum besseren Verständnis der Erfindung erläutert.

Bei den nachfolgend erläuterten Ausführungsbeispielen wird als Materialstück jeweils ein glanzverzinktes Stahlblech eingesetzt.

## Beispiel 1

Der erste Verfahrensschritt zur Behandlung der Oberfläche des Materialstücks besteht aus einem Tauchvorgang in 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  für etwa eine Minute. Dieser Verfahrensschritt dient zur Verbesserung der Homogenität der in einem späteren Verfahrensschritt im Wege der anodischen Oxidation zu behandelnden Oberfläche und ist nur dann erforderlich, wenn die zu behandelnde Materialoberfläche überdurchschnittliche Inhomogenitäten aufweist.

In einem zweiten Verfahrensschritt wird eine anodische Oxidation des Materialstücks durchgeführt (Elektrodenabstand: 3 cm; einige Volt Wechselspannung), wobei als Gegenelektrode ein Titanblech eingesetzt wird. Für die anodische Oxidation wird ein Tauchbad benutzt, das als Elektrolyt eine wässrige Lösung von NaOH und  $\text{NaNO}_3$  aufweist, wobei folgende Konzentrationen gewählt werden: 30 g/l NaOH und 40 g/l  $\text{NaNO}_3$ . Die Badtemperatur T beträgt  $40^\circ\text{C}$ , während die Stromdichte i zu  $0,1 \text{ A/cm}^2$  gewählt ist. Die Behandlungszeit t liegt im Bereich von 2–10 Minuten.

Für die anodische Oxidation bei diesem Ausführungsbeispiel bildet das Materialstück die Arbeitselektrode eines Wechselstromkreises, der mit 50 Hz-Wechselstrom betrieben wird, während das Titanblech als Gegenelektrode wirkt.

Als dritter Verfahrensschritt wird das Materialstück aus dem Tauchbad für die anodische Oxidation entnommen, anschließend in einem gegebenenfalls mehrstufigen Spülprozeß gewaschen und schließlich getrocknet.

Durch die anodische Oxidation wird die Oberflächenschicht des Materialstücks so umgewandelt, daß sich eine homogene Struktur und eine gleichmäßige dunkle Verfärbung der Oberflächenschicht ergibt. Die Dicke des umgewandelten Teils der Oberflächenschicht hängt in erster Linie von der Behandlungszeit t ab und liegt im Bereich von einigen 10 bis einigen 100 nm. Die umgewandelte Oberflächenschicht ist in sich haftend und fest mit der Oberfläche des nicht umgewandelten Zinks verbunden.

## Beispiel 2

Der zweite Verfahrensschritt kann unter Beibehaltung der genannten Behandlungszeit t, der Titanblech-Gegenelektrode und der Badtemperatur T auch mit folgenden Parametern durchgeführt werden: Elektrolytzusammensetzung 13 g/l NaOH und 50 g/l  $\text{NaNO}_3$  in Wasser; Stromdichte i  $0,05 \text{ A/cm}^2$ . Es ergeben sich wiederum Materialstücke mit einer umgewandelten Oberfläche, deren Eigenschaften denjenigen entsprechen, die anhand des zweiten Verfahrensschritts bei dem Beispiel 1 erläutert worden sind.

Die beiden beschriebenen Ausführungsbeispiele für den zweiten Verfahrensschritt liegen jeweils in einem Endbereich für die Verfahrensparameter NaOH-Konzentration,  $\text{NaNO}_3$ -Konzentration und Stromdichte. Diese Parameter können innerhalb der oben beschriebenen Grenzen variiert werden, wobei die Oberflächenschichtqualität im wesentlichen beibehalten wird.

Auch die Badtemperatur T und die Behandlungszeit t können anwendungsspezifisch geändert werden.

## Beispiel 3

Unter Beibehaltung des zweiten Verfahrensschritts aus den Beispielen 1 und 2 wird der erste Verfahrensschritt insofern modifiziert, daß störende hohe Organikteile der Glanzverzinkung des Stahlblechs entfernt werden.

Zu diesem Zweck besteht der erste Verfahrensschritt aus einem Tauchvorgang in zwei  $\text{MH}_2\text{SO}_4$  für mehr als 10 Sekunden, beispielsweise bis zu 2 Minuten. Der erste Verfah-

rensschritt umfaßt außerdem ein Tempern des Materialstücks bei etwa  $200^\circ\text{C}$ . Der Schritt des Temperns dauert etwa 1 Stunde.

## Beispiel 4

Bei diesem Beispiel wird der Tatsache Rechnung getragen, daß gerade bei Glanzverzinkten Stahlblechen trotz der Durchführung der vorgenannten und anhand der Beispiele 1 bis 3 erläuterten Verfahrensschritte nach der anodischen Oxidation irisierende Filme auf der Materialoberfläche zeigen können.

Zur Vermeidung dieser irisierenden Filme wird das Materialstück einer Tauchbehandlung in 10%-iger  $\text{CH}_3\text{COOH}$  über eine Zeit von mindestens 3 Sekunden unterzogen.

## Beispiel 5

Bei diesem Beispiel wird im Gegensatz zum Beispiel 1 das Verfahren mit Gleichspannung durchgeführt. Als Materialstück wird wiederum ein glanzverzinktes Stahlblech verwendet.

Die Verfahrensparameter lauten wie folgt. Elektrolyt: NaOH 30 g/l,  $\text{NaNO}_2$  40 g/l in Wasser. Die Gleichstromdichte beträgt  $0,017 \text{ A/cm}^2$ , während die Behandlungsdauer 5 Minuten beträgt.

Die Badtemperatur entspricht der Raumtemperatur.

Bei diesem Beispiel ergeben sich insbesondere die Vorteile, daß mit im Vergleich zur Wechselspannung niedrigerer Stromdichte gearbeitet werden kann. Außerdem wird beim Durchführen des Verfahrens mit Gleichspannung die Bildung von Wasserstoff, der bei Wechselspannung in der kathodischen Halbwelle gebildet wird, vollständig vermieden. Der Wasserstoff kann zur Versprödung der Oberflächenschicht des Materialstücks führen.

Nachfolgend wird ein Beispiel erläutert, bei dem ohne elektrolytische Effekte eine Abdunklung einer Oberflächenschicht eines Materialstücks erreicht wird.

## Beispiel 6

Bei dem Materialstück gemäß diesem Beispiel liegt eine Oberflächenschicht aus ZnFe vor, wobei der Anteil an Eisen im Bereich von 0,5 bis 1,5 Gew.-% liegt.

Das Verfahren wird stromlos bei Raumtemperatur durchgeführt.

Der Elektrolyt enthält 30 g/l NaOH und 40 g/l  $\text{NaNO}_3$ .

Nach 20 bis 30 Sekunden des Eintauchens des Materialstücks zeigt sich eine Abdunklung der Oberflächenschicht.

## Beispiel 7

Zur Vorbehandlung eines glanzverzinkten Stahlbleches anstelle der anhand der Beispiele 1 und 3 dargelegten Vorgehensweisen für den ersten Verfahrensschritt kann bei Einsatz von Wechselspannung, beispielsweise mit einer Frequenz von 50 Hz, folgendes vorgenommen werden: An das Materialstück und die Gegenelektrode wird bereits vor Eintauchen des Materialstücks Wechselspannung angelegt, die auch während des Eintauchvorgangs beibehalten wird.

Auf diese Weise werden dieselben Vorteile erzielt, die in den zuvor beschriebenen Beispielen durch den Einsatz von Säuregips und ggf. Tempern erreicht werden.

Beim Eintauchen des Materialstücks fließt zunächst ein hoher Strom zwischen den Elektroden. Nach einer kurzen Zeitdauer nach dem Eintauchen wird die Wechselspannung herabgesetzt, so daß die für die eigentliche anodische Oxidation erforderliche Stromdichte bereitgestellt wird.

Es ergeben sich homogene und haftfeste umgewandelte Oberflächenschichten des Materialstücks. Die Zeitdauer für die Umwandlung eines Teils der Oberfläche des Materialstücks beträgt bei diesem Beispiel 5 Minuten.

#### Beispiel 8

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Beispielen wird hier als Gegenelektrode ein in seiner Struktur mit dem Materialstück im wesentlichen übereinstimmendes zweites Materialstück eingesetzt; so daß bipolar gearbeitet wird. Unter Anlegen von Wechsellspannung werden beide Materialstücke gleichzeitig behandelt, wobei sich wiederum abgedunkelte Oberflächenschichten der Materialstücke ergeben.

Das vorliegende Beispiel kann auch kombiniert werden mit dem Vorbehandlungsverfahren anhand von Beispiel 7.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, bei dem das Materialstück in einem Tauchbad anodisch oxidiert wird, das eine wässrige Lösung eines Hydroxids und eines Nitrates enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß die anodische Oxidation in einer wässrigen Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 9 bis 14 und einer  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - oder  $\text{NaNO}_3$ -Konzentration im Bereich von 40 bis 50 g/l, bei einer Tauchbadtemperatur (T) im Bereich von 15 bis 45°C und bei einer Stromdichte (i) im Bereich von 0,01 bis 0,1 A/cm<sup>2</sup> durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert über eine entsprechende Konzentration an NaOH oder KOH eingestellt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einem pH-Wert von größer 13 durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die anodische Oxidation über eine Behandlungszeit (t) von 1 Sekunde bis 10 Minuten durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es bei Gleichspannung durchgeführt wird, die Badtemperatur im Bereich von 15 bis 30°C liegt, die Stromdichte (i) im Bereich von 0,01 bis 0,5 A/cm<sup>2</sup> liegt und die Behandlungszeit (t) größer als 3 Minuten ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, es bei Wechsellspannung durchgeführt wird, die Badtemperatur 35 bis 45°C beträgt und die Stromdichte im Bereich von 0,025 bis 0,1 A/cm<sup>2</sup> liegt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß vor der anodischen Oxidation das Materialstück einer Tauchbehandlung in einer Säure unterworfen wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Säure mindestens 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwendet wird und die Tauchbehandlung über eine Zeit von mindestens 10 Sekunden durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Säure 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwendet wird und das Materialstück nach der Tauchbehandlung bei etwa 200°C über etwa 1 Stunde getempert wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß nach der anodischen Oxidation das Materialstück einem Tauchvorgang in einer Säure unterworfen wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet,

zeichnet, daß als Säure eine 10%-ige  $\text{CH}_3\text{COOH}$  verwendet wird und die Tauchbehandlung über eine Zeit von mindestens 30 Sekunden durchgeführt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenschicht mit einer Dicke von mindestens 10 µm vorgesehen wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenschicht mindestens 60 Gew.-% Zink enthält.

14. Materialstück mit einer Oberflächenschicht, die Zink enthält, hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 13.

15. Elektrolyt zur Durchführung einer Oxidation, umfassend eine wässrige Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 9 bis 14 und einer  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - oder  $\text{NaNO}_3$ -Konzentration im Bereich von 40 bis 50 g/l.

16. Elektrolyt nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert über eine entsprechende Konzentration an NaOH oder KOH eingestellt wird.

17. Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, bei dem das Materialstück einer Behandlung in einem Tauchbad unterworfen wird, das eine wässrige Lösung eines Hydroxids und eines Nitrates enthält, wobei die wässrige Lösung einen pH-Wert im Bereich von 9 bis 14 und eine  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - oder  $\text{NaNO}_3$ -Konzentration im Bereich von 40 bis 50 g/l hat und bei einer Tauchbadtemperatur (T) im Bereich von 15 bis 45°C durchgeführt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, bei dem die Oberfläche aus ZnFe besteht, der pH-Wert des Tauchbades größer als 13 ist, die Badtemperatur im Bereich von 15 bis 25°C liegt und die Behandlungszeit mindestens 10 Sekunden beträgt.

19. Verfahren zum Vorbehandeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, bei dem das Materialstück in ein Tauchbad einer Vorrichtung mit mindestens zwei Elektroden für eine anodische Oxidation eingetaucht wird, mit den Schritten Anlegen von Wechsellspannung an die Elektroden vor Eintauchen des Materialstücks in das Tauchbad und Eintauchen des Materialstücks in das Tauchbad unter Beibehaltung der Wechsellspannung.

20. Verfahren nach Anspruch 19, bei dem nach Ablauf einer Zeitdauer von einigen Sekunden nach dem Eintauchen des Materialstücks die für das Verfahren nach Anspruch 1 erforderliche Stromdichte eingestellt wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 oder 19 und 20, bei dem beide Elektroden für die anodische Oxidation von einem Materialstück, dessen Oberflächenschicht Zink enthält, gebildet werden.